

明 細 書

液晶ポリエステル樹脂

技術分野

- [0001] 本発明は、全芳香族液晶ポリエステル樹脂に関する。さらに詳しくは、低温加工可能であり機械的性質の良好な全芳香族液晶ポリエステル樹脂に関する。

背景技術

- [0002] サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂(以下液晶ポリエステル樹脂またはLCPと略称する)は、耐熱性、剛性等の機械物性、耐薬品性および寸法精度等に優れており、成形品用途のみならず、繊維やフィルム等の様々な用途にその使用が拡大しつつある。特にパーソナル・コンピューターや携帯電話等の情報・通信分野においては、部品の高集積度化、小型化、薄肉化および低背化等が急速に進んでいる。かかる分野においては、例えば0.5mm以下の非常に薄い肉厚部が形成されるケースが多く、LCPの優れた成形性、すなわち、流動性が良好であり、かつバリが出ないという他の樹脂にない特徴を活かして、その使用量が大幅に増大している。
- [0003] 液晶ポリエステル樹脂は、高い耐熱性を有するが、一方で、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの他のエンジニアリングプラスチックと比較して著しく加工温度が高い。このため、用途によってはその高い加工温度が望ましくないことがある。
- [0004] したがって、全芳香族液晶ポリエステル樹脂が有する良好な機械物性、耐薬品性および薄肉部成形性を保持しつつ、低温加工可能な液晶ポリエステル樹脂が望まれていた。低温加工可能な液晶ポリエステル樹脂としては、例えば特許文献1に、示差走査熱量計により測定される融点が270〜280℃である樹脂が開示されている。

特許文献1:特開昭55-144024号公報

発明の開示

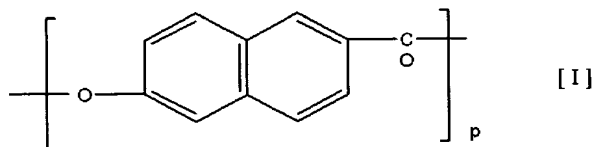
発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、低温加工可能で機械的性質の良好な全芳香族液晶ポリエステル樹脂を提供することである。

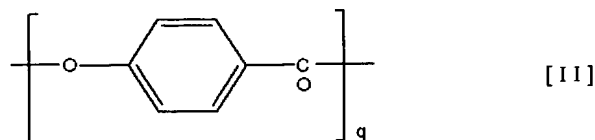
課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、実質的に、以下の式[I]～[IV]で示される繰返し単位により構成され、示差走査熱量計により測定される融点が190～250℃である液晶ポリエステル樹脂：

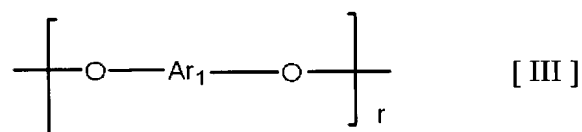
[化1]



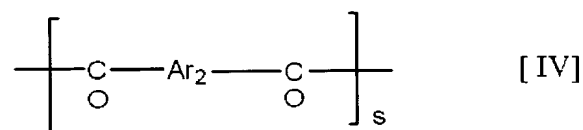
[化2]



[化3]



[化4]



[Ar₁ および Ar₂ は、それぞれ一種以上の2価の芳香族基を表し、p、q、rおよびsは各繰返し単位の液晶ポリエステル樹脂中での式[I]～[IV]で示される繰返し単位の合計に対するモル組成比(モル%)であり、以下の式を満たす：

$$0.4 \leq p/q \leq 2.0、$$

$$2 \leq r \leq 15、$$

$$2 \leq s \leq 15、および、$$

$$p+q+r+s=100]$$
を提供する。

[0007] 本明細書および請求の範囲において、「液晶ポリエステル樹脂」とは異方性溶融相を形成するポリエステル樹脂をいう。かかる液晶ポリエステル樹脂は、当業者に「サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂」と呼ばれているものである。

[0008] 異方性溶融相の性質は直交偏向子を利用した通常の偏向検査法、すなわちホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で観察することにより確認できる。

[0009] 本明細書および請求の範囲において、 $p+q+r+s=100$ (モル%) である。

[0010] 本明細書および請求の範囲において、「実質的に式[I]～[IV]で示される繰返し単位により構成され」とは、本発明の液晶ポリエステル樹脂がその構成成分として式[I]～[IV]で示される繰返し単位のほかに、本発明の目的を損なわない範囲で他の繰返し単位を含有していてもよいことを意味する。

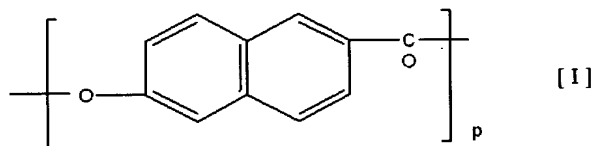
[0011] 即ち本発明の液晶ポリエステル樹脂の製造において、式[I]～[IV]で表される繰返し単位を与える主たる単量体の他に、他の繰返し単位を与える単量体を共重合せしめてもよい。

[0012] 他の繰返し単位を与える単量体としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシジカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、芳香族アミノカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族メルカプトカルボン酸、芳香族ジチオールおよび芳香族メルカプトフェノールなどが例示される。

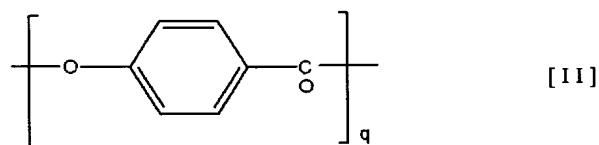
[0013] これらの他の繰返し単位を与える単量体は、式[I]～[IV]で表される繰返し単位を与える単量体の合計に対し、10モル%以下であるのが好ましい。

[0014] 本発明の液晶ポリエステル樹脂は、繰返し単位として下記式[I]および下記式[II]で表される芳香族オキシカルボニル繰返し単位を必須に含む。

[化5]



[化6]



[pおよびqは本発明の液晶ポリエステル樹脂中の式[I]～[IV]で示される繰返し単

位の合計に対する式[I]および式[II]で表される繰返し単位のモル%を示す。]

[0015] 本発明の液晶ポリエステル樹脂は、式[I]および式[II]で表される繰返し単位を、両者のモル比率(p/q)が0.4〜2.0、好ましくは0.6〜1.8、特に好ましくは0.8〜1.6となるよう含む。

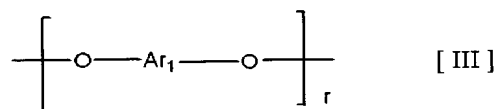
[0016] 本発明の液晶ポリエステル樹脂において、式[I]および式[II]で表される繰返し単位の組成比(即ち、pおよびq)はそれぞれ、35〜48、特に38〜43であるものが好ましい。

[0017] 式[I]で表される繰返し単位を与える単量体としては、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ならびに、そのアシル化物、エステル誘導体および酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

[0018] 式[II]で表される繰返し単位を与える単量体としては、p-ヒドロキシ安息香酸ならびに、そのアシル化物、エステル誘導体および酸ハロゲン化物などのエステル形成性の誘導体が挙げられる。

[0019] 本発明の液晶ポリエステル樹脂は、下記式[III]で表される芳香族ジオキシ繰返し単位を必須に含む。

[化7]

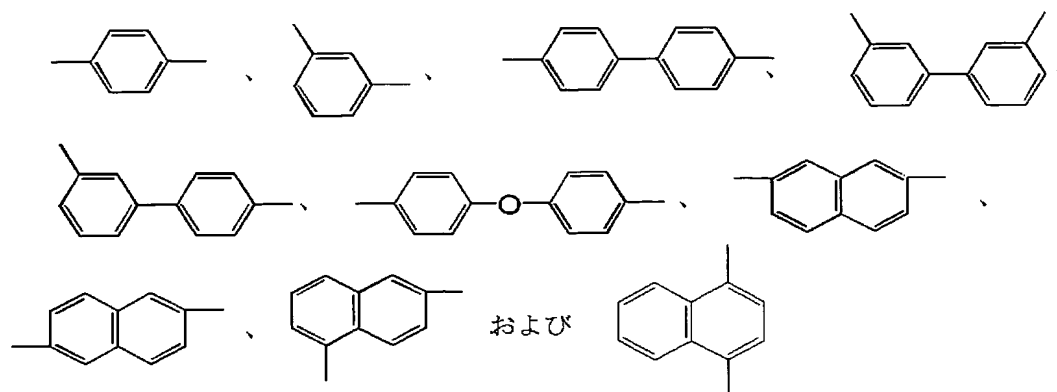


[Ar₁は二価の芳香族基。rは本発明の液晶ポリエステル樹脂中の式[I]〜[IV]で示される繰返し単位の合計に対する式[III]で表される繰返し単位のモル%を示す。]

[0020] 式[III]で表される芳香族ジオキシ繰返し単位としてはAr₁が以下に示す群からから選ばれる一種以上であるものが好ましい。

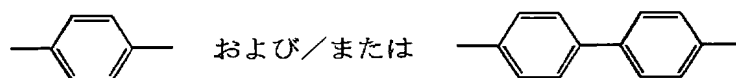
[Ar₁]:

[化8]



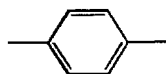
これらの中でAr₁が、

[化9]



であるものがより好ましく、

[化10]

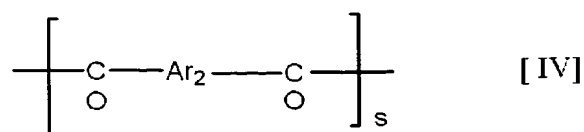


であるものが特に好ましい。

[0021] 式[III]で表される繰返し単位を与える単量体としては、ハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレンなどの芳香族ジオール、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにこれらのアシル化物などのエステル形成性誘導体が挙げられる。

[0022] 本発明の液晶ポリエステル樹脂は、さらに下記式[IV]で表される芳香族ジカルボニル繰返し単位を必須に含む。

[化11]

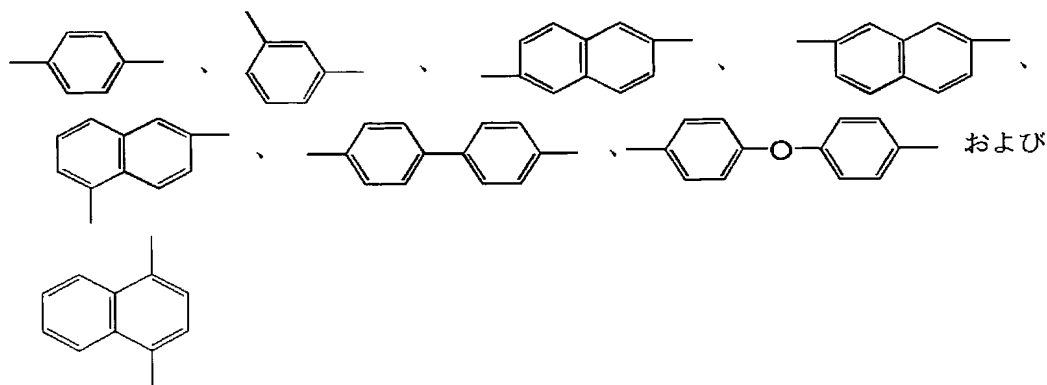


[Ar₂は二価の芳香族基。sは本発明の液晶ポリエステル樹脂中の式[I]～[IV]で示される繰返し単位の合計に対する式[IV]で表される繰返し単位のモル%を示す。]

[0023] 式[IV]で表される芳香族ジカルボニル繰返し単位としてはAr₂が以下の基から選ばれるものが好ましく、

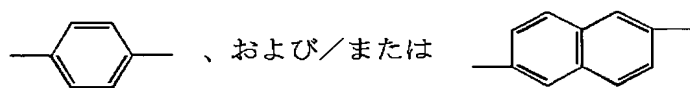
[Ar₂]:

[化12]



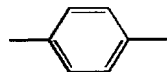
これらの中でAr₂が、

[化13]



であるものがより好ましく、

[化14]



であるものが特に好ましい。

[0024] 式[IV]で表される繰返し単位を与える単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシビフェニル、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテルなどの芳香族ジカルボン酸、これらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、ならびにこれらのエステル誘導体、酸ハロゲン化物などの

エステル形成性誘導体が挙げられる。

- [0025] 本発明の液晶ポリエステル樹脂において、式[III]および式[IV]で表される繰返し単位の式[I]～[IV]で示される繰返し単位の合計に対する組成比(即ち、 r および s)はそれぞれ、2～15、特に5～13であるものが好ましい。また、本発明の液晶ポリエステル樹脂中、式[III]および式[IV]で表される繰返し単位の量は、等モル(即ち $r=s$)であるのが好ましい。
- [0026] 本発明の液晶ポリエステル樹脂の製造方法には特に限定はなく、上記単量体成分間にエステル結合を形成させる公知のポリエステルの重縮合法、たとえば溶融アシドリシス法、スラリー重合法などを用いることができる。
- [0027] 溶融アシドリシス法とは、最初に単量体を加熱して反応物質の溶融溶液を形成し、反応を続けて溶融ポリマーを得る方法である。なお、縮合の最終段階で副生する揮発物(たとえば酢酸、水など)の除去を容易にするために真空を適用してもよい。この方法は、本発明において特に好適に用いられる。
- [0028] スラリー重合法とは、熱交換流体の存在下で単量体を反応させる方法である。この方法では、固体生成物が熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。
- [0029] 溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれの場合においても、重合性単量体成分は、ヒドロキシル基をエステル化した変性形態、すなわち C_{2-5} アシルエステルとして反応に供することもできる。 C_{2-5} アシル基のなかでも、 C_{2-3} アシル基が好ましい。特に好ましくは前記単量体成分の酢酸エステルを用いる。
- [0030] 単量体の C_{2-5} アシルエステルは、別途アシル化して予め合成したものを用いてもよいし、液晶ポリエステルの製造時にモノマーに無水酢酸等のアシル化剤を加えて反応系内で生成せしめることもできる。
- [0031] 溶融アシドリシス法またはスラリー重合法のいずれにおいても、必要に応じて触媒を用いてもよい。
- [0032] 触媒の具体例としては、ジアルキルスズオキシド(たとえばジブチルスズオキシド)、ジアリールスズオキシドなどの有機スズ化合物;二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物;カルボン酸のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩(たとえば酢酸カリウム);無機酸のアル

カリ金属塩およびアルカリ土類金属塩(たとえば硫酸カリウム);ルイス酸(たとえば BF_3)、ハロゲン化水素(たとえば HCl)などの気体状酸触媒などが挙げられる。

[0033] 触媒の使用割合は、通常モノマー全量に対し10～1000ppm、好ましくは20～200ppmである。

[0034] 本発明の液晶ポリエステル樹脂は、示差走査熱量計(DSC)により以下の方法により測定される融点が190～250℃、好ましくは200～240℃、特に好ましくは210～230の、低融点の樹脂である。したがって、低温での加工性に優れたものである。

[0035] <DSC測定方法>

セイコーインスツルメンツ株式会社製 Exstar6000を用いて測定を行った。液晶ポリエステル樹脂試料を、室温から20℃/分の昇温条件下で測定し、吸熱ピーク温度(T_{m1})を観測した後、 T_{m1} より20～50℃高い温度で10分間保持する。次いで20℃/分の降温条件で室温まで試料を冷却した後に、再度20℃/分の昇温条件下で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を液晶ポリエステル樹脂の融点とする。

[0036] 本発明の液晶ポリエステル樹脂はペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能である。好ましくは、ペンタフルオロフェノール中、濃度0.1g/dl、温度60℃で測定した場合の対数粘度が0.3dl/g以上、より好ましくは0.5～10dl/g、特に好ましくは1～8dl/gである。

[0037] また、本発明の液晶ポリエステル樹脂は、好ましくは、キャピラリーレオメーターで測定した熔融粘度が1～1000、より好ましくは5～300Pa・sのものである。

[0038] 本発明はさらに、本発明の液晶ポリエステル樹脂に繊維状、板状または粉状の充填剤および/または強化材の1種以上を配合せしめて得られる液晶ポリエステル樹脂組成物を提供する。

[0039] 充填剤および/または強化材は、従来から樹脂組成物に用いられることが知られている物質から、液晶ポリエステル樹脂組成物の使用目的、用途等に応じて適宜選択すればよい。

[0040] 繊維状の充填剤および/または強化材としては、たとえばガラス繊維、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アラミド繊維、などが挙げられる。これらの中では、

ガラス繊維が好ましい。

- [0041] 板状または粉状の充填剤および／または強化材としては、たとえばタルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、ドロマイト、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、硫酸バリウム、酸化チタンなどが挙げられる。
- [0042] 本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物において、充填剤および／または強化材の合計配合量は、液晶ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.1〜200重量部、特に10〜100重量部であるのが好ましい。
- [0043] 充填剤および／または強化材などの液晶ポリエステル樹脂以外の成分を全く含まない、本発明の液晶ポリエステル樹脂も好適に利用される。
- [0044] 充填剤および／または強化材の配合量が200重量部を超える場合、樹脂組成物の成形加工性が低下する問題や、成形機のシリンダーや金型の磨耗が大きくなる問題が生じることがある。
- [0045] 本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲でさらに、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、ポリシロキサン、フッ素樹脂などの離型改良剤；染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの従来から樹脂組成物に用いられることが知られている添加剤を樹脂組成物の目的及び用途に応じて1種または2種以上を組み合わせて添加してもよい。
- [0046] かかる添加剤の配合量は、特に限定的ではなく、液晶ポリエステル樹脂組成物の用途や目的に応じて適宜定めればよい。典型的には液晶ポリエステル樹脂100重量部に対する添加剤の合計配合量が0.005〜1.0重量部、特に0.01〜0.5重量部となる範囲内で添加するとよい。
- ここで、高級とは炭素原子数が10〜25であることを意味する。
- [0047] 高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸金属塩、フルオロカーボン系界面活性剤等の外部滑剤効果を有するものについては、成形に際して予めペレットに付着せしめて用いてもよい。
- [0048] 本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でさらに他の樹脂成分を配合してもよい。他の樹脂成分としては、たとえばポリアミド、ポリ

エステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテルおよびその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂や、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。他の樹脂成分は、単独で、あるいは2種以上を組合せて配合することができる。他の樹脂成分の配合量は特に限定的ではなく、液晶ポリエステル樹脂組成物の用途や目的に応じて適宜定めればよい。典型的には液晶ポリエステル樹脂100重量部に対する他の樹脂成分の合計配合量が0.1〜200重量部、特に10〜100重量部となる範囲内で添加するとよい。

[0049] 本発明の液晶樹脂組成物は、充填剤、強化材、添加剤および他の樹脂などの全ての成分をポリエステル樹脂中へ添加し、バンバリーミキサー、ニーダー、一軸もしくは二軸押出機などを用いて、液晶ポリエステル樹脂の融点近傍から融点プラス100℃の温度下で熔融混練して調製すればよい。

[0050] 本発明の液晶ポリエステル樹脂および液晶ポリエステル樹脂組成物は、従来公知の射出成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形などの成形法によって所望の形状に成形することができる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]図1は、実施例4〜6および比較例1〜2で得られた液晶ポリエステル樹脂における、BON6/POBのモル比率と融点の関係を示す図である。

実施例 1

[0052] 以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例および図面において、下記の略号は以下の化合物を表す。

BON6:6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸

POB:p-ヒドロキシ安息香酸

HQ:ハイドロキノン

BP:4,4'-ジヒドロキシビフェニル

TPA:テレフタル酸

NDA:2,6-ナフタレンジカルボン酸

[0053] (実施例1)

トルクメーター付き攪拌装置および留出管を備えた反応容器にBON6、POB、HQおよびTPAを、以下の表1に示す組成比で、総量5molとなるように仕込んだ。この混合物に酢酸カリウム0.05g、および全モノマーの水酸基量(モル)に対して1.025倍モルの無水酢酸を添加し、下記条件で脱酢酸重合を行った。

[0054] [表1]

実施例1 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	3 8 6	2 9 7	4 4	6 7
モル %	4 1	4 3	8	8

[0055] 窒素ガス雰囲気下で室温から150℃まで1時間で昇温し、同温度にて30分間保持した。次いで、副生する酢酸を留去させつつ210℃まで速やかに昇温し、同温度にて30分間保持した。その後、335℃まで3時間かけ昇温した後、30分かけて20mm Hgにまで減圧を行なった。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、反応容器内容物を取り出し、内容物を粉砕機により処理して液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は221℃であった。

[0056] (実施例2)

モノマー組成比を、以下の表2に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の酢酸留出量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は210℃であった。

[0057] [表2]

実施例2 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	B P	N D A
g	3 7 7	2 7 7	9 3	1 0 8
モル %	4 0	4 0	1 0	1 0

[0058] (実施例3)

モノマー組成比を、以下の表3に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の酢酸留出量は、ほぼ理論

値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は218℃であった。

[0059] [表3]

実施例 3 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	B P	N D A
g	3 7 7	3 1 8	2 2	2 8	7 6
モル %	4 0	4 6	4	3	7

[0060] (実施例4)

モノマー組成比を、以下の表4に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の酢酸留出量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は218℃であった。

[0061] [表4]

実施例 4 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	3 7 7	2 7 7	5 5	8 3
モル %	4 0	4 0	1 0	1 0

[0062] (実施例5)

モノマー組成比を、以下の表5に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の酢酸留出量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は228℃であった。

[0063] [表5]

実施例 5 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	4 8 0	2 0 0	5 5	8 3
モル %	5 1	2 9	1 0	1 0

[0064] (実施例6)

モノマー組成比を、以下の表6に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の酢酸留出量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は230℃であった。

[0065] [表6]

実施例 6 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	2 7 3	3 5 2	5 5	8 3
モル %	2 9	5 1	1 0	1 0

[0066] (比較例1)

モノマー組成比を、以下の表7に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は255℃であった。

[0067] [表7]

比較例 1 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	1 8 8	4 1 5	5 5	8 3
モル %	2 0	6 0	1 0	1 0

[0068] (比較例2)

モノマー組成比を、以下の表8に示す組成比に変えることの他は、実施例1と同様にして、液晶ポリエステル樹脂のペレットを得た。重合時の留出酢酸量は、ほぼ理論値どおりであった。

得られた液晶ポリエステル樹脂のDSCにより測定された融点は253℃であった。

[0069] [表8]

比較例 2 モノマー組成比

	B O N 6	P O B	H Q	T P A
g	5 1 8	1 7 3	5 5	8 3
モル %	5 5	2 5	1 0	1 0

[0070] 実施例4～6および比較例1～2は、HQおよびTPA、即ち式[III]および式[IV]で表される繰返し単位の配合比をそれぞれ10モル%とし、BON6およびPOB、即ち式[I]および式[II]で表される繰返し単位の配合比を変動させたものである。BON6／POBのモル比率、即ちp／qと得られた液晶ポリエステル樹脂の融点の関係を図1に示す。

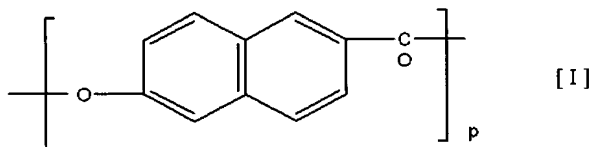
産業上の利用可能性

[0071] 本発明の液晶ポリエステル樹脂および液晶ポリエステル樹脂組成物は電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品等として好適に使用される。特に本発明の液晶ポリエステル樹脂は低温加工が要求される用途に有用である。

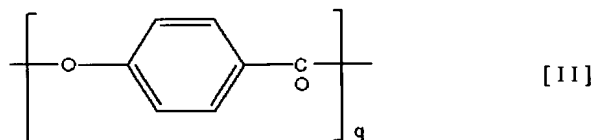
請求の範囲

- [1] 実質的に、以下の式[I]～[IV]で示される繰返し単位により構成され、示差走査熱量計により測定される融点が190～250℃である液晶ポリエステル樹脂：

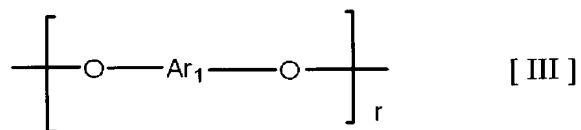
[化1]



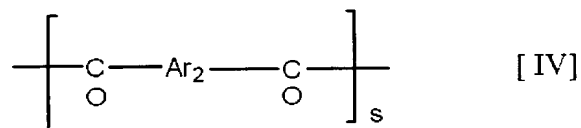
[化2]



[化3]



[化4]



[Ar₁ および Ar₂ は、それぞれ一種以上の2価の芳香族基を表し、p、q、rおよびsは各繰返し単位の液晶ポリエステル樹脂中での式[I]～[IV]で示される繰返し単位の合計に対するモル組成比(モル%)であり、以下の式を満たす：

$$0.4 \leq p/q \leq 2.0、$$

$$2 \leq r \leq 15、$$

$$2 \leq s \leq 15、および、$$

$$p+q+r+s=100]。$$

- [2] p、q、rおよびsが以下の式を満たす、請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂：

$$35 \leq p \leq 48、$$

$$35 \leq q \leq 48、$$

$$2 \leq r \leq 15、$$

$$2 \leq s \leq 15、および、$$

$$p+q+r+s=100。$$

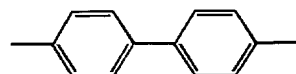
[3] Ar_1 が、

[化5]



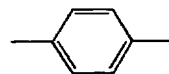
および／または、

[化6]



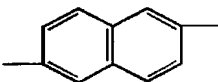
であり、 Ar_2 が、

[化7]



および／または、

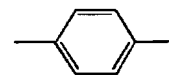
[化8]



である、請求項1または2記載の液晶ポリエステル樹脂。

[4] Ar_1 および Ar_2 がともに、

[化9]



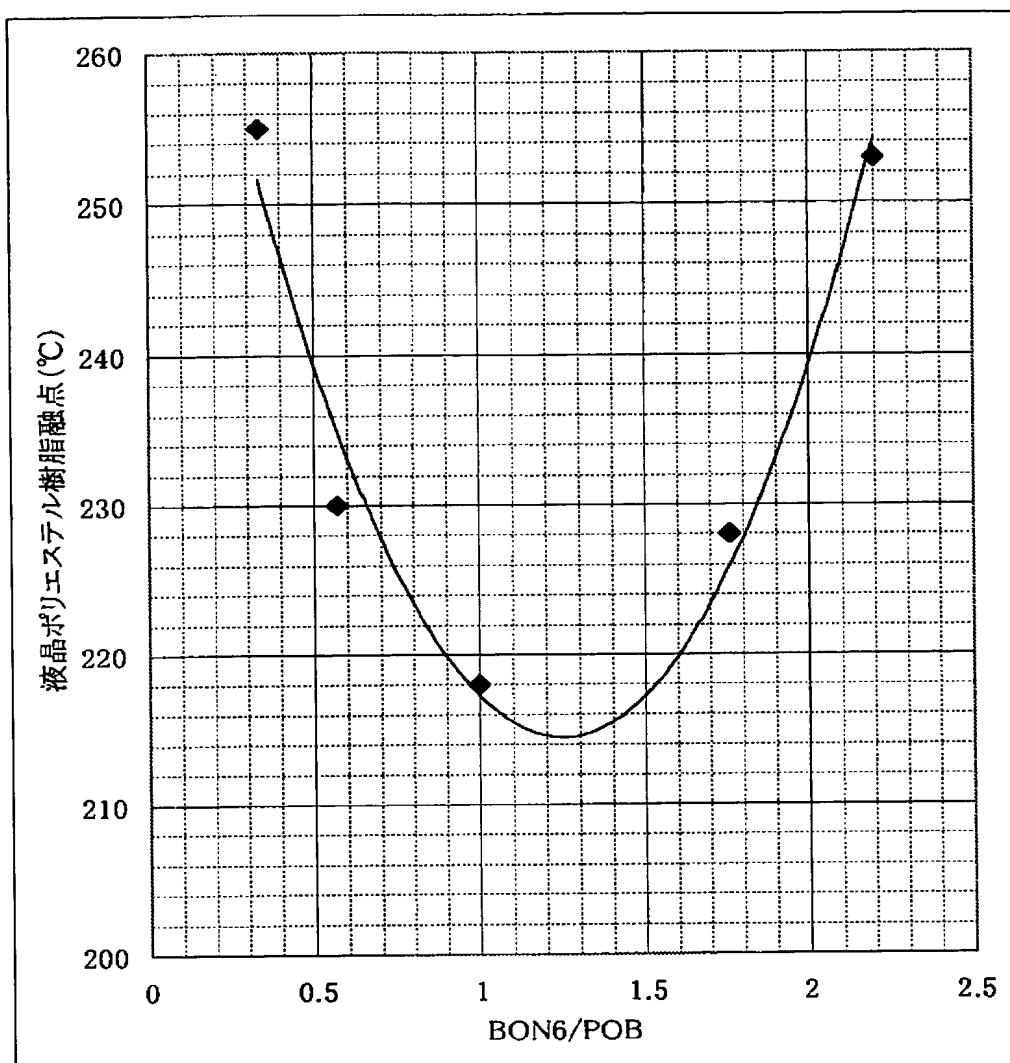
である請求項1または2記載の液晶ポリエステル樹脂。

[5] 請求項1～4の何れかに記載の液晶ポリエステル樹脂100重量部に対し、繊維状、板状または粉状の充填剤および／または強化材の1種以上を0.1～200重量部含む液晶ポリエステル樹脂組成物。

[6] 請求項1～5の何れかに記載の液晶ポリエステル樹脂あるいは液晶ポリエステル樹脂

脂組成物を成形して得られる成形品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G63/60, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5179192 A (POLYPLASTICS CO., LTD.), 12 June, 1993 (12.06.93), Column 3, lines 14 to 21; column 4, lines 15 to 23; Claims 1, 2, 15 & JP 5-9277 A Claims 1, 2, 5; Par. Nos. [0004], [0011], [0014]	1, 3, 5, 6 2, 4
A	JP 7-207011 A (Unitika Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Par. Nos. [0026] to [0028], [0039] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2004 (18.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-329775 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0033] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/60、C08L 67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5179192 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 1993. 06. 12、第3欄第14-21行、第4欄第15-23行、請求項1、請求項2、請求項15	1、3、5、6
A	& JP 5-9277 A、【請求項1】、【請求項2】、【請求項5】、段落【0004】、【0011】、【0014】	2、4
A	JP 7-207011 A (ユニチカ株式会社) 1995. 08. 08、段落【0026】-【0028】、【0039】 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
18. 10. 2004

国際調査報告の発送日
02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-329775 A (三菱油化株式会社) 1994. 11. 29、【請求項1】、段落【0007】、【0033】 (ファミリーなし)	1-6